
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ НИКЕЛЯ И ХРОМА

© 2022 г. М. Д. Печерская¹, *, Х. Т. Буганов¹, О. Н. Рузимурадов^{1, 2}, Ш. И. Маматкулов¹, О. Р. Парпиев¹

¹Институт материаловедения, НПО Физика-Солнца,
ул. Чингиза Айтматова, 2Б, Ташкент, 100084 Узбекистан

²Туринский политехнический университет в г. Ташкенте,
ул. Кичик халка йули, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: mariya.pecherskaya@yahoo.com

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Изменение ширины запрещенной зоны и плотности электронных состояний диоксида титана при допировании переходными металлами Ni, Cr и содопировании Ni/Cr–TiO₂ были изучены методом функционала плотности в приближении LDA + U. Показано, что при допировании TiO₂ в запрещенной зоне возникают локальные уровни примесных состояний хрома и никеля. Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатаза, 2.93 эВ для структуры TiO₂, допированного атомами никеля, 2.96 эВ для структуры TiO₂, допированного атомами хрома и 2.88 эВ для структуры TiO₂, содопированного атомами никеля и хрома, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 3.20, 2.86, 2.98 и 2.45 эВ соответственно.

Ключевые слова: диоксид титана, (со)допирование, LDA + U метод, ширина запрещенной зоны, электронные характеристики

DOI: 10.31857/S0132665122040102

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физическим и химическим свойствам, диоксид титана находит множество применений во многих областях, включая медицину, охрану окружающей среды, хранение и конверсию энергии. Широкое распространение в промышленности диоксид титана получил благодаря относительно низкой стоимости, химической стабильности и нетоксичности для живых организмов. Диоксид титана с термоустойчивой фазой анатаза – может быть использован для создания газовых сенсоров; в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий; используется также в качестве носителя фотокатализаторов в процессах окисления галогенорганических соединений и восстановления оксидов азота [1, 2]. Однако для использования TiO₂ в качестве фотокатализатора существует ряд ограничений, а именно большая ширина запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза, 3.0 эВ для рутила и 3.4 эВ для брукита), вследствие чего он неактивен в видимой области спектра; высокая скорость рекомбинации фотовозбужденных электронно-дырочных пар и низкая эффективность переноса заряда на поверхность [3–5]. Высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар приводит к низкому квантовому выходу и скорости фотоокис-

ления. Слабая эффективность разделения фотоносителей приводит к низкой фотокаталитической активности. Полупроводники на основе диоксида титана и другие (например, ZnO, CdS и SiC) подвержены фото-коррозии, которая тоже уменьшает их фотокаталитическую активность [6–8]. Равным образом активность снижается из-за плохой фазовой и структурной стабильности сплавов и низкой растворимости примесных ионов в решетке TiO₂. Все эти ограничения оказывают большое влияние на широкое практическое применение. Стоит отметить, что ширина запрещенной зоны диоксида титана значительно варьируется в зависимости от многих факторов: способа их получения, фазового состояния, легирования примесями, толщины используемого слоя, внешних условий и т.д.

Благодаря уникальной электронной конфигурации и спектральным характеристикам, допирование диоксида титана переходными металлами является одним из эффективных методов для расширения спектрального диапазона TiO₂ в видимой области, который либо инициирует появления локализованных уровней в запрещенной зоне или меняет конфигурацию валентной зоны и зоны проводимости. Например, в работе [9] показано, что локализованные уровни при допировании кобальтом появляются около валентной зоны, а в случае допирования атомами V, Mn, Fe и Ni уровни находятся посередине запрещенной зоны. Yu с соавторами [10] в своих работах показали, что наностержни диоксида титана с железом сужают ширину запрещенной зоны. Ноу с соавторами [11] показали, что при допировании серебром диоксида титана анатазной формы, в запрещенной зоне появляются новые заполненные локализованные уровни. Однако, в большинстве случаев, допирование приводит просто к появлению локальных уровней и незначительному сужению ширины запрещенной зоны. Даже если локальные состояния в запрещенной зоне полностью заняты, из-за малой интенсивности переходы между локализованными состояниями и зонами проводимости/валентности менее эффективны, чем межзонные переходы.

В данной работе нами изучены электронные свойства диоксида титана анатазной формы, допированного атомами никеля и хрома. Также изучено влияние переходных металлов на структурные свойства и морфологию анатазной фазы TiO₂ с использованием теории функционала плотности (LDA + U) [12]. Используя метод ультрамягких псевдопотенциалов типа Вандербиля проанализировали влияния переходных металлов на электронные свойства диоксида титана. Данные исследования важны для понимания механизма реакции и оптимизация производительности фотокатализаторов диоксида титана, которые активны под воздействием видимого света.

Детали компьютерных расчетов и модельных систем. Расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и ее фаз были выполнены в рамках теории функционала локальной плотности LDA [12], учитывающего одноатомные кулоновские корреляции и обмен с использованием программного пакета Quantum Espresso [13, 14]. Волновые функции были разложены на плоские волны с радиусом обрезания 400 эВ. Для оптимизации геометрии и расчета электронной структуры был использован метод Монкхорст–Пака с размером сетки $6 \times 6 \times 6$. Параметр k -путь был выбран относительно пространственной группы $I4_1/amd$, которая содержит следующие точки высокой симметрии: G точка $k = [000]$, X точка $k = [01/20]$, Z точка $k = [01/20]$, M точка $k = [1/21/20]$, R точка $k = [01/21/2]$, A точка $k = [1/21/21/2]$ [15].

Обменно-корреляционные функции были рассчитаны с использованием Перью–Бурке–Эрнзерхоф (PBE). В расчетах использовали супер-ячейку, состоящую из 72 атомов кислорода и 36 атомов титана, полученной путем $(3 \times 3 \times 1)$ трансляции единичной ячейки анатаза с последующей заменой одного атома титана на атом хрома или никеля (рис. 1). Позиции атомов и параметры ячейки были оптимизированы до тех пор, пока величины остаточных сил не становились меньше, чем 0.01 эВ/А. Основной погрешностью расчетов полупроводников методами теории функционала

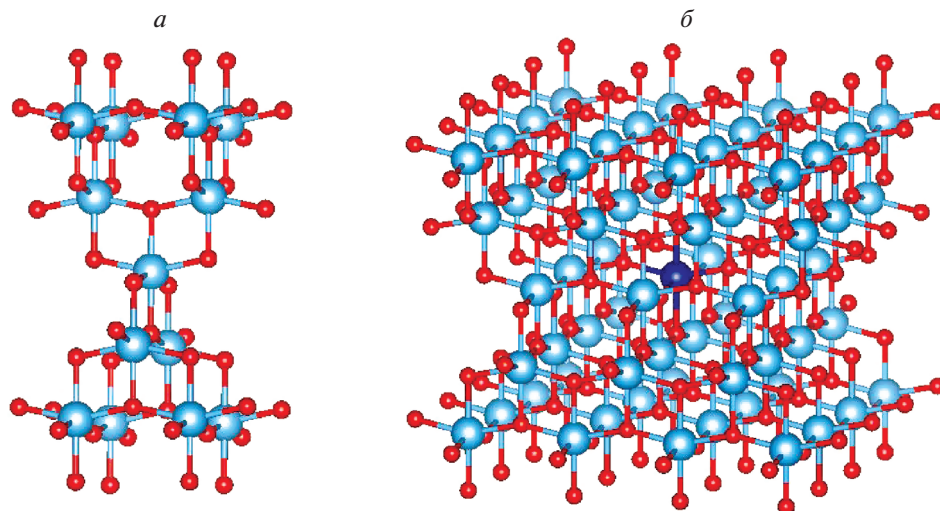


Рис. 1. Схема расположения атомов в тетрагональной элементарной ячейке TiO_2 для структур анатаза (*a*) и супер ячейка анатаза (*b*), полученная путем $3 \times 3 \times 1$ трансляции элементарной ячейки в трех направлениях примитивных векторов трансляции с последующей заменой одного атома титана на атом хрома или никеля.

электронной плотности является широко известное занижение значения ширины запрещенной зоны. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах (LDA + U). Эта поправка в основном действует для локализованных электронных уровней *d* и *f* [16]. Согласно литературным данным [17], для атома титана использовали величины $U, J = 8$ и 0.2 эВ, приводящие к согласию расчетной ширины запрещенной зоны в чистом анатазе с экспериментальными данными, $3.20\text{--}3.42$ эВ [18, 19]. Для чистого TiO_2 проводились спин-неполяризованный LDA + U-расчеты, а для соединений $\text{Ti}_{34}\text{Cr}_2\text{O}_{72}$, $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_2\text{O}_{72}$ выполнены спин-поляризованные LSDA + U-расчеты с учетом ферромагнитного упорядочения атомов хрома и никеля для структуры диоксида титана с параметрами тетрагональной объемно центрированной решетки $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$, $c = 9.5143 \text{ \AA}$ [20].

Валентные электроны, включенные в расчеты для кислорода $2s^2 2p^4$ ($2-$ ион радиус 126 пм), титана $3d^2 4s^2$ ($4+$ ион радиус 56 пм), Cr $3d^5 4s^1$ (радиус $3+$ иона 63 пм), Ni $3d^8 4s^2$ (радиус $2+$ иона 69 пм). Концентрация никеля и хрома в составе диоксида титана составила 4.6 и 3.5% м.д. соответственно.

Структурные параметры. Оптимизированные структурные параметры анатазной фазы TiO_2 , допированного переходными металлами Ni, Cr и содопированного Ni/Cr– TiO_2 были рассчитаны до расчетов электронных структур для определения параметров решетки с наименьшей энергией. В табл. 1 приведены структурные параметры *a* и *c*, рассчитанные по рентгенограммам и методом LDA + U, вместе с предыдущими экспериментальными результатами [21–23].

Структурные параметры кристаллической решетки, рассчитанные по рентгенограммам приготовленных образцов, показали, что параметр кристаллической решетки (*c*) образцов уменьшался при допировании переходных металлов. Полученные па-

Таблица 1. Оптимизированные структурные параметры для анатазной фазы TiO_2 методом LDA + U по сравнению с данными РФА и с предыдущими экспериментальными результатами [21–23]

Эксперимент	LDA + U метод		Литература		
	результат	откл., %	результат	откл., %	
TiO_2					
$a/\text{Å}$	786	3.857	1.86	3.782	1.96
$c/\text{Å}$	508	9.565	0.60	9.502	0.66
Ni/TiO_2					
$a/\text{Å}$	787	3.734	1.40	3.744	0.27
$c/\text{Å}$	504	9.332	1.83	9.420	0.94
Cr/TiO_2					
$a/\text{Å}$	786	3.933	3.81	3.789	3.73
$c/\text{Å}$	509	9.863	3.65	9.450	4.28
Ni/Cr-TiO_2					
$a/\text{Å}$	791	3.839	1.26	—	—
$c/\text{Å}$	512	9.512	0.00	—	—

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны

		Ni/TiO_2	Cr/TiO_2	Ni/Cr-TiO_2	TiO_2
Величина запрещенной зоны E_g , эВ	LDA + U метод	2.93	2.96	2.88	3.14
	Эксперимент [18, 24–26]	2.86	2.98	2.45	3.20

параметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными, а отклонение составляет менее 3.81% по оси a или 3.65% по оси c .

ОБСУЖДЕНИЯ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения эффекта допирования $3d$ металлов на электронные свойства TiO_2 , мы провели расчеты ширины запрещенной зоны и плотности электронных состояний систем TiO_2 , Ni/TiO_2 , Cr/TiO_2 и Ni/Cr-TiO_2 . Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатазной фазы TiO_2 , 2.93 эВ для структуры TiO_2 , допированного атомами никеля, 2.96 эВ для структуры TiO_2 , допированного атомами хрома и 2.88 эВ для структуры TiO_2 , допированного никелем и хромом (табл. 2, рис. 2–5), что хорошо согласуется с экспериментальными значениями 3.20, 2.86, 2.98 и 2.45 эВ соответственно [18, 24–26].

Верхние уровни валентной зоны TiO_2 могут быть разложены на три основные области: в нижней – связывающие состояния σ , формируемые связями O р σ ; в средней – связывающие состояния π ; и в верхней – антисвязывающие O р π состояния, где гибридизация с d электронами Ti незначительна. Можно отметить, что σ связи оказывают значительно большее влияние на связывающие состояния, нежели π связи.

В чистом диоксиде титана валентная зона образуется из гибридных $3d$ электронных состояний титана и $2p$ состояний кислорода, а проводящая зона состоит только из $3d$ состояний Ti (рис. 2). Поэтому возбужденный электрон переходит из $2p$ состояния к

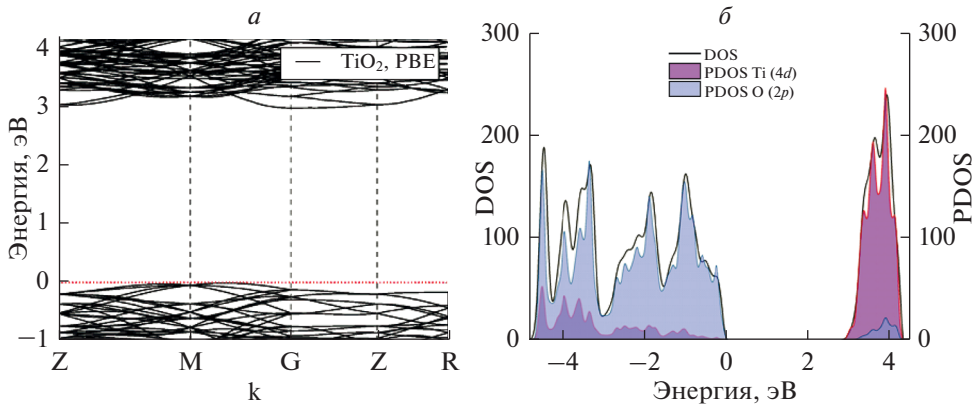


Рис. 2. Электронная структура и плотность электронных состояний чистого TiO_2 с шириной запрещенной зоны 3.14 эВ. Валентная зона TiO_2 состоит из гибрида $2p$ и $4d$ электронных состояний атома кислорода и титана, а зона проводимости образуется в основном из $4d$ орбитальных уровней титана.

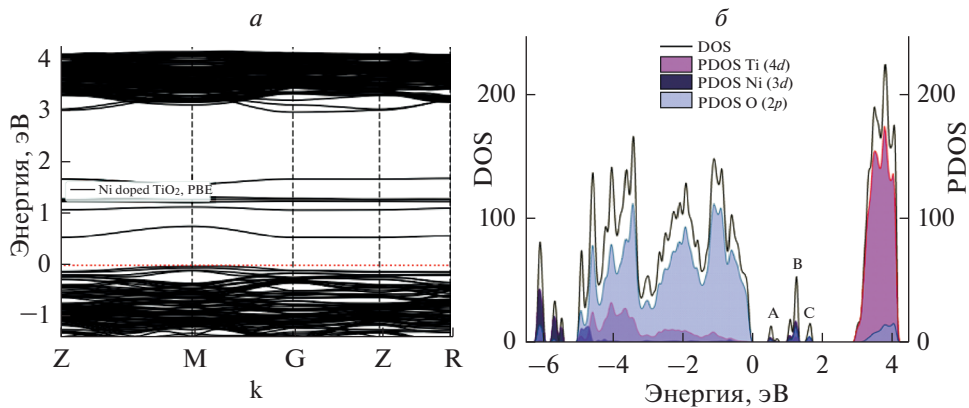


Рис. 3. Плотность состояний никель допированного оксида титана анатазной фазы, полученный LDA + U методом. Ширина запрещенной зоны сузилась до 2.9 эВ, и образовались локальные электронные уровни в запрещенной зоне. Поправка для никеля хаббардовского вида к кулоновским и обменным взаимодействиям в атомах (LDA + U) составил $U = 7$ эВ. Локальные уровни в запрещенной зоне образовались благодаря $3d$ состояний никеля и $2p$ орбитальям кислорода.

$3d$ состоянию. Такая нечетность орбитальных состояний дырки и свободного электрона приводит к увеличению времени h^+ , e^- рекомбинации.

Диоксид титана, легированный никелем. Предполагалось, что атомы Ni, занимающие позицию атомов титана, приобретают их радиус.

Верхний уровень валентной зоны находится в точке M , вблизи уровня Ферми (рис. 3). В середине запрещенной зоны появляются 3 примесных уровня А, В и С. Нижний уровень зоны проводимости энергией 2.93 эВ находится в точке G . Ширина запрещенной зоны сузилась независимо от появления примесных уровней до $E = 2.93$ эВ. Локальные уровни находятся на 0.5 эВ выше, чем уровень Ферми и ниже, чем 1.1 эВ со

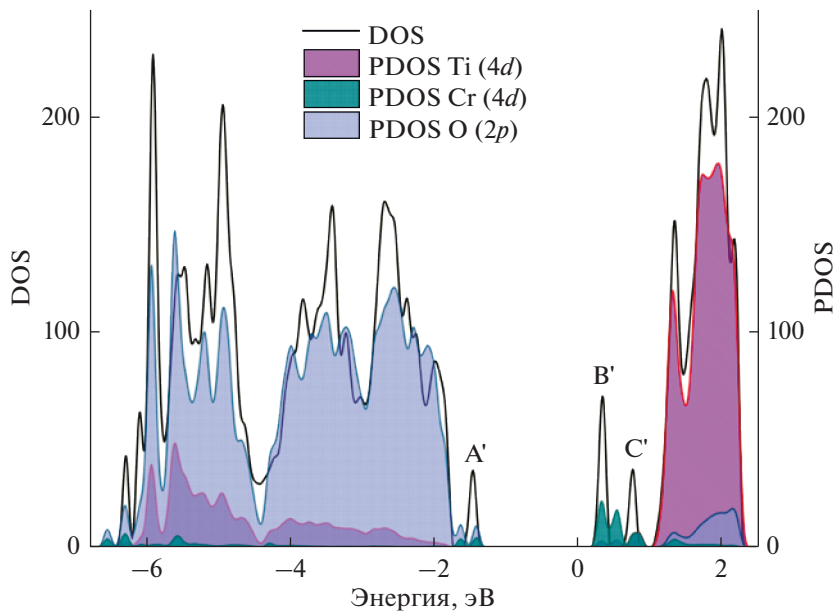


Рис. 4. Полная и парциальные плотности состояний для TiCrO_2 в диапазоне энергий основных состояний по результатам LDA + U расчетов.

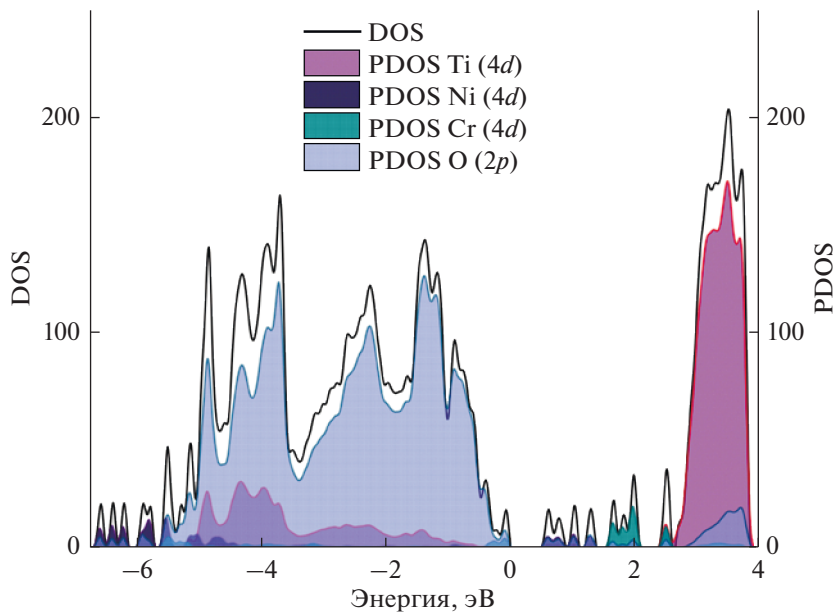


Рис. 5. Плотность состояний никель и хром допированного оксида титана анатазной фазы, полученный LDA + U методом. Ширина запрещенной зоны сузилась до 2.88 эВ, и образовались несколько локальных электронных уровней в запрещенной зоне.

дна зоны проводимости. Электроны могут перейти из валентной зоны на примесный уровень, и затем переходят на зону проводимости, что объясняет увеличение фотокаталитической активности системы. Валентная зона диоксида титана и никеля состоит из $2p$ орбиталей атомов кислорода и зоны проводимости из $3d$ электронных орбиталей атомов титана. Локальные вакантные уровни А, В и С появляются благодаря $3d$ электронным уровням атома никеля и $2p$ орбитальных состояний кислорода.

Электронная структура диоксид титана, допированного атомами хрома. Главная особенность электронной структуры фазы $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ – это наличие трех A' -, B' - и C' -полос в области запрещенной зоны, состоящих в основном из $2p$ -состояний атомов кислорода и $4d$ -состояний хрома (рис. 4). В частности, полоса заполненных состояний A' у потолка валентной зоны определяется $2p$ -орбиталями атомов кислорода, $4d$ -состояниями атомов хрома. Вакантные полосы B' , C' находятся под уровнем Ферми 0.2 эВ и состоят в основном из $4d$ -состояний атомов хрома. Эти уровни могут уменьшить энергию, необходимую для перехода электрона, уменьшить порог фотовозбуждения, и тем самым расширить спектр оптического поглощения без снижения энергии электронов или дырок. Электроны в валентной зоне могут быть возбуждены к локальным уровням в запрещенной зоне, а затем переходят в зону проводимости из-за взаимодействия с фотонами видимого света. Ширина запрещенной зоны TiO_2 при допировании хромом составляет 2.9 эВ.

Диоксид титана, содопированный никелем и хромом. Расчеты электронных состояний Ni/Cr-TiO_2 показали, что локальные уровни расположены над валентной зоной и частично перекрываются с НОМО. Такие локальные уровни могут действовать как центры захвата фотовозбужденных дырок, что также может снизить скорость рекомбинации носителей заряда [27]. Дырки, образовавшиеся в валентной зоне, создают анодный фототок. Локальные уровни, лежащие ниже LUMO, образуют новую полосу проводимости, что обуславливает увеличения фоточувствительности Ni/Cr-TiO_2 в видимой области излучений. По результатам расчетов (рис. 5) ширина запрещенной зоны Ni/Cr-TiO_2 системы составляет 2.88 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкая скорость фотохимических процессов, инициируемых оксидами титана, препятствует широкому применению материалов данного типа. Таким образом, существует необходимость повышения эффективности фотокатализаторов на основе диоксида титана; одним из методов достижения данной цели является получение смешанных оксидов. В данной работе были изучены электронные свойства анатазной формы диоксида титана, допированного атомами никеля, хрома и содопированного никеля и хрома. Расчеты электронной структуры стехиометрического диоксида титана и фаз на его основе были выполнены в рамках теории функционала локальной плотности методом LDA + U. По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

Учет параметров кулоновского и обменного взаимодействий позволил нам получить значения запрещенной зоны 3.14 эВ для анатаза, 2.93 эВ для структуры TiO_2 , допированного атомами никеля и 2.96 эВ для структуры TiO_2 , допированного атомами хрома, что хорошо согласуются с экспериментальными значениями 2.86 и 2.98 эВ соответственно.

В запрещенной зоне диоксида титана, допированного никелем образуются три вакантных локальных уровня, состоящие из гибрида $3d$ электронных уровней атома никеля и $2p$ орбитальных состояний кислорода, которые могут быть центрами захвата фото-возбужденных дырок, и может снизить скорость рекомбинации носителей заряда.

В случае допирования атомом хрома, в запрещенной зоне системы Cr/TiO₂ появляется 3 полосы локальных уровней, состоящих в основном из 3d электронных состояний хрома: один заполненный ниже уровня Ферми и 2 вакантных состояний выше уровня Ферми.

Локальные уровни, образовавшиеся ниже LUMO, могут действовать как дополнительная полоса проводимости, что обуславливает увеличения фоточувствительности Ni/Cr–TiO₂ в видимой области излучений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет грантов Министерства инновационного развития Республики Узбекистан № ФЗ-201906066 и № ФЗ-2020092325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park M.C., Yoon W.H., Lee D.H., Myoung J.M., Bae S.H., Lee S.Y., Yun I. Effect of misfit strain on properties of TiO₂ films grown by pulsed laser deposition // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 696. № 3. P. 25.
2. Khezerlou A., Alizadeh-Sani M., Azizi-Lalabadi M., Ehsani A. Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses // *Microb. Pathog.* 2018. V. 123. P. 505–526.
3. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A.J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2000. V. 61. № 11. P. 7459–7465.
4. Amtout A., Leonelli R. Optical properties of rutile near its fundamental band gap // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1995. V. 51. № 11. P. 6842–6851.
5. Koelsch M., Cassaignon S., Minh C.T.T., Guillemoles J.F., Jolivet J.P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium // *Thin Solid Films.* 2004. V. 451. P. 86–92.
6. Daskalaki V.M., Antoniadou M., Puma G.L., Kondarides D.I., Lianos P. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 7200–7205.
7. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // *Nature.* 2001. V. 414. P. 338–344.
8. Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities // *Energy Environ. Sci.* 2009. V. 2. P. 1231–1257.
9. Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations // *J. Phys. Chem. Solids.* 2002. V. 63. P. 1909–1920.
10. Yu J., Xiang Q., Zhou M. Preparation, characterization and visible-light driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 90. P. 595–602.
11. Hou X.G., Liu A.D., Huang M.D., Liao B., Wu X.L. First-principles band calculations on electronic structures of Ag-doped rutile and anatase TiO₂ // *Chin. Phys. Lett.* 2009. V. 26. № 7. P. 077106.
12. Himmetoglu B., Floris A., De Gironcoli S., Cococcioni M. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA + U description of correlated systems // *International Journal of Quantum Chemistry.* 2014. V. 114. P. 14–49.
13. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Alexander S., Umari P., Wentzovitch R.M. Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
14. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio A. R., Ferretti Jr. A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-K., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017. V. 29. P. 465901.
15. Nguyen T.T., Nam T.V., Bach T.C. Influences of metallic doping on anatase crystalline titanium dioxide: From electronic structure aspects to efficiency of TiO₂-based dye sensitized solar cell (DSSC) // *Material Chem. Phys.* 2014. V. 144. P. 114–121.

16. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 3. P. 1505–1509.
17. *Zhu T., Gao S.P.* The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 11385–11396.
18. *Duzhko V., Timoshenko V.Y., Koch F., Dittrich T.* Photovoltage in nanocrystalline porous TiO₂ // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 075204.
19. *Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P.E.* Urbach tail of anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. № 11. P. 7771–7774.
20. *Howard C.J., Sabina T.M., Dickson F.* Structural and thermal parameters for rutile and anatase // *Acta Cryst. B.* 1991. V. 47. P. 462–468.
21. *Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J., Richardson J.W., Smith Jr., Smith J.V.* Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 3639–3646.
22. *Karthik K., Kesava Pandian S., Victor Jaya N.* Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO₂ nanoparticles by sol–gel method // *Applied Surface Science.* 2010. V. 256. P. 6829–6833.
23. *Ramezani M., Aghabozorg H.R., Sakhaie F.* Preparation and characterization of chromium doped titania hollow nano-spheres // *J. Sci. I. A. U.* 2009. V. 19. № 72. P. 77–84.
24. *Soni P., Murty V.V.S., Kushwaha K.K.* The effect of Ni²⁺ ions on energy band gap of TiO₂ nanoparticles for solar cell applications // *Journal of Nanoscience, Nanoengineering & Applications.* 2018. V. 8. № 2. P. 69–74.
25. *Hasan A.H., Hasan F.A.* Synthesis of Cr doped TiO₂ using sol-gel technique and calculation of its photocatalytic Activity // *Indian Journal of Natural Sciences.* 2018. V. 9. № 51. P. 15242–15249.
26. *Shaban M., Ahmed A.M., Shehata N., Betiha M.A., Rabie A.M.* Ni-doped and Ni/Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019. V. 555. P. 31–41.
27. *Griffith J.S., Orgel L.E.* Ligand Field Theory // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1957. V. 11. P. 381–383.